

AL

32(4)

Glass compon. for graded index type transparent prod. has portion of caesium ions replaced by zinc ions etc. by ion exchange, contg. oxide(s) of silicon, caesium, zinc and opt. sodium, etc.  
HOYA CORP 05.07.85 JP.146849  
(21.01.87) CO3c-03/06 CO3c-21  
05.07.85 as 146849 (34KR)

In Cs+ contg. graded refractive index type lens, a portion of Cs+ is replaced by Zn(2+) and other divalent ions by ion exchange to obtain a lens with a high numerical aperture.

The glass compon. consists of 50-75 mol% SiO<sub>2</sub>, 2-25 mol% CaO and 2-40 mol% ZnO. If necessary Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SrO, BaO, PbO, and As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be added. (Jpp Dwg.No.0/2)  
C87-084012

21/00

bb(4)-4G  
8017-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 屈折率分布型透明体の製造に適したガラス組成物

④特 願 昭60-145849

④出 願 昭60(1985)7月5日

④発 明 者	米 田 隆 隆	昭島市宮沢町472-4 昭和寮
④発 明 者	浅 原 慶 之	東大和市中央2-1101-34
④発 明 者	近 江 成 明	所沢市中新井4-28-10
④発 明 者	坂 井 裕 之	昭島市宮沢町472-4 昭和寮
④発 明 者	中 山 伸 伸	昭島市昭和町1-3-33 昭和荘
④出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
④代 理 人	弁理士 朝倉 正幸	

1. 発明の名称

屈折率分布型透明体の製造に適したガラス組成物

2. 特許請求の範囲

1. モル%

SiO <sub>2</sub>	30~75
CaO	2~25
ZnO	2~40
Na <sub>2</sub> O	0~15
Li <sub>2</sub> O	0~15
K <sub>2</sub> O	0~15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~15
TiO <sub>2</sub>	0~15
ZrO <sub>2</sub>	0~7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~7
WO <sub>3</sub>	0~5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~15

CaO	0~25
MgO	0~25
SrO	0~25
BaO	0~25
PbO	0~25
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.5

から成る屈折率分布型透明体の製造に適したガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス中のセシウムイオンを他のアルカリイオンとイオン交換することによって所望の屈折率を有する屈折率分布型レンズを製造するのに適したガラス組成物に関する。

ガラスを溶融中に浸漬してガラスに含まれるアルカリイオンX<sub>1</sub>を溶融中の他のアルカリイオンX<sub>2</sub>と選択的に交換させることにより、X<sub>1</sub>イオンの濃度がガラスの中心部から周辺にかけて次第に減少する放射線状の屈折率分布を形成させるイオン交換法は、屈折率分布型レンズの製造法として大規模生産および再現性に優れていること

BEST AVAILABLE COPY

67

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-12633

⑬ Int. Cl. \*

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月21日

C 03 C

3/062

6674-4G

3/078

6674-4G

3/089

6674-4G

3/095

6674-4G

3/102

6674-4G

21/00

9017-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 屈折率分布型透明体の製造に適したガラス組成物

⑯ 特 願 昭60-146849

⑰ 出 願 昭60(1985)7月5日

⑱ 発 明 者	米 田 嘉 隆	昭島市宮沢町472-4 昭和寮
⑱ 発 明 者	浅 原 慶 之	東大和市中央2-1101-34
⑱ 発 明 者	近 江 成 明	所沢市中新井4-28-10
⑱ 発 明 者	坂 井 裕 之	昭島市宮沢町472-4 昭和寮
⑱ 発 明 者	中 山 伸	昭島市昭和町1-3-33 昭和荘
⑰ 出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
⑱ 代 理 人	弁理士 朝倉 正幸	

1. 発明の名称

屈折率分布型透明体の製造に適したガラス組成物

2. 特許請求の範囲

1. モル%で

$\text{SiO}_2$	36~75
$\text{Cs}_2\text{O}$	2~25
$\text{ZnO}$	2~40
$\text{Na}_2\text{O}$	0~15
$\text{Li}_2\text{O}$	0~15
$\text{K}_2\text{O}$	0~15
$\text{BaO}$	0~15
$\text{As}_2\text{O}_3$	0~15
$\text{TiO}_2$	0~15
$\text{ZrO}_2$	0~7
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0~5
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0~7
$\text{WO}_3$	0~5
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	0~15

 $\text{CaO}$  0~25 $\text{MgO}$  0~25 $\text{SrO}$  0~25 $\text{BaO}$  0~25 $\text{PbO}$  0~25 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  0~0.5

から成る屈折率分布型透明体の製造に適したガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス中のセシウムイオンを他のアルカリイオンとイオン交換することによって両開口面を有する屈折率分布型レンズを製造するのに適したガラス組成物に関する。

ガラスを溶融炉中に浸漬してガラスに含まれるアルカリイオン $\text{X}_1$ を溶融炉中の他のアルカリイオン $\text{X}_2$ と選択的に交換させることにより、 $\text{X}_1$ イオンの濃度がガラスの中心部から周辺にかけて次第に減少する濃度分布の屈折率分布を形成させるイオン交換法は、屈折率分布型レンズの製造法として大出生産性および再現性に優れていること

特開昭62-12633(2)

から、最も一般的に用いられている。

ガラス中に含まれる $X^{+}$ イオン、すなわちドーバントイオンとしては、電子分極率の低いもの( $Tl^{+}$ 、 $Cs^{+}$ 、 $Rb^{+}$ など)と、他のイオンを分極させる能力の大きいもの( $Li^{+}$ )が挙げられる。 $Tl^{+}$ をドーバントとして用いた場合は、電子分極率が高いためガラス中心部と周辺部との屈折率差が大きくなり、開口部の高いレンズが作製できるが、ガラス溶解時に $Tl$ が揮発し、人体に多大な害を及ぼす危険がある。これに加えて、 $Tl$ 含有ガラスは屈折率の波長分散が大きく色収差が大であり、白色光を光源としたとき解像力が大きく低下するという欠点もある。

また $Li^{+}$ をドーバントにした場合は、これと交換するイオンが $Li^{+}$ より大きなイオンであるので、ガラス中に内部歪が残留し、イオン交換後割れが発生しやすいので、屈折率差の大きなレンズを作製できない不都合がある。

こうした理由から $Cs^{+}$ をドーバントにして、色収差が小さく屈折率差の大きな屈折率分布型レ

ンズが提供されている。しかしながら、 $Cs^{+}$ をドーバントイオンとしてイオン交換法でレンズを作製すると

- (1) 電子分極率が $Tl^{+}$ より低く、ガラスの中心部と周辺で大きな屈折率差を形成できない
- (2) 屈折率差が大きくなり、高いイオン交換温度を必要として生産性が悪い
- (3) 屈折率差を大きくするために $Cs$ 量を増加させると $Cs_2O$  25モル%以上ではガラスの耐熱性が著しく悪くなり、実用に適さなくなる

などのさまざまな弊害がある。このため、従来のセシウム含有屈折率分布型レンズは、せいぜい開口部が0.1程度のもので生産されているにすぎない。

本発明は発見と必要に応じて他の2価イオンを原料ガラス中に含有させることによって、従来のガラス組成では得ることのできなかった開口部のセシウム含有屈折率分布型レンズをイオン交換

法で製造することができるガラス組成物を提供することである。

すなわち、開口部を有するセシウム含有屈折率分布型レンズの製造に適した本発明のガラスは、モル%で30~75 $SiO_2$ 、2~25 $Cs_2O$ 及び2~40 $ZnO$ を必須成分と含有し、任意成分として0~15 $Na_2O$ 、0~15 $Li_2O$ 、0~15 $K_2O$ 、0~15 $B_2O_3$ 、0~15 $Al_2O_3$ 、0~15 $TiO_2$ 、0~7 $ZrO_2$ 、0~5 $Ta_2O_5$ 、0~7 $Nb_2O_5$ 、0~5 $WO_3$ 、0~15( $La_2O_3 + Y_2O_3$ )、0~25 $CaO$ 、0~25 $MgO$ 、0~25 $SrO$ 、0~25 $BaO$ 、0~25 $PbO$ 、0~0.5( $As_2O_3 + Sb_2O_3$ )を含有する。

次にガラス組成決定範囲の詳細な説明を行う。

まず $SiO_2$ はガラスの耐熱性の面から30モル%以上必要であるが、75モル%を超えるとガラスの溶解温度が高くなり過ぎ、実用上不適当である。またドーバント $Cs_2O$ を高濃度で含有させる量でも75モル%以下が好ましい。

ドーバントの $Cs_2O$ 量が2モル%未満ではイ

オン交換法で形成される屈折率差が小さ過ぎてレンズとしての効果が期待できない。 $Cs_2O$ 量を多くするにつれ、屈折率差を大きくすることができ、25モル%を超えるとガラスの耐熱性が著しく低下するので不適当である。 $ZnO$ は第1項に示すとおり、特に屈折率差を大きくする効果とイオン交換速度を早くする効果を持っているので、本発明では2~40モル%の範囲を可とする。

$Na_2O$ はガラスの溶解温度を適当な温度域に設定するため、アルカリ酸塩( $Cs_2O + Na_2O + K_2O + Li_2O$ )を15~30モル%に調整する目的で加える。その他にガラス溶解温度を下げる目的で $B_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $K_2O$ をそれぞれ0~15モル%の範囲で、またガラスの化学的耐久性を向上させる目的で $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $PbO$ をそれぞれ上記の範囲で含むことができ、さらに溶剤として $As_2O_3$ 及び/又は $Sb_2O_3$ を0~0.5モル%の範囲で含むことができる。

特開昭62-12638(3)

上記の如き本発明のガラス組成物は、これを用いた、板状又は球状のガラス体に成型し、適法通りこれにイオン交換法を適用すれば、近似的に次式で示されるような球面形状の屈折率分布を有する高開口数の集光性レンズを製造することができる。

$$n(r)^2 = n_0^2 (1 - \alpha^2 r^2)$$

ここで、 $n(r)$  : 光軸に垂直な面内で光軸からの距離  $r$  での屈折率

$n_0$  : 中心部での屈折率

$\alpha$  : 正の定数

以下実施例について述べる。

#### 実施例1

ガラスが10kg程度得られるように原料を秤量、混合し、白金製の坩堝を用いて1300℃で10時間、融液の発生を防ぎながら析出した後、金型に流し出して成型、注出した。冷却終了後、15mmφの丸棒に加工し、この丸棒を硝酸カリウム溶液槽中に各ガラスの組成成分の温度で所定時間浸漬してイオン交換した後、所定の長さで切断し、その両

端面を研磨してレンズとした。ガラス組成を研究して作製した各レンズの中心部での屈折率( $n_0$ )、中心部と周辺部との屈折率差( $\Delta n$ )、レンズの開口数(N.A.)と屈折率分布が近似的な分布になるまでに要するイオン交換時間(I.E.)を第1表及び第2表に示す。

第1表の「実施例」は本発明の組成物のガラスであり、第2表の「比較例」はこれ以外のガラスである。両表の対比から本発明に係る組成物のガラスを使用した場合には、従来のガラスに比べて2倍以上大きい屈折率差を持つレンズが得られるとともに、レンズの作製に要するイオン交換時間を1/3以下に短縮することができることがわかる。(以下空白)

第1表

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	61.1	53.5	51.0	53.0	54.1	58.2	54.1	63.2	43.2	52.3	60.2	55.0	57.9	58.7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.9		11.3		14.1	4.9		12.3			8.1		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2.8							5.3			2.1	2.2
CaO	13.8	14.2	18.3	15.2	14.8	13.1	17.2	18.5	16.9	15.7	14.3	12.3	15.3	14.8
Na <sub>2</sub> O	7.8	3.8		4.5	8.2	10.4		8.2	11.1	7.3	7.2	5.9	8.8	9.5
K <sub>2</sub> O		1.1	8.1		3.9					3.5		4.2		
Li <sub>2</sub> O				2.1										
ZnO	12.3	17.8	19.2	13.0	10.8	21.3	14.5	4.8	17.5	14.5	10.5	14.3	10.8	11.5
CaO								5.3			3.8			
MgO	5.0									-1.1				
SrO						3.1								
RbO			1.1								0.8			
PbO					2.9			6.3					3.5	
TiO <sub>2</sub>			1.3				2.5				3.2			
ZrO <sub>2</sub>				0.3										
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						1.2								
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									0.8					
WO <sub>3</sub>					2.1									
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.5												
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							1.3							2.1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
n <sub>d</sub>	1.5538	1.5612	1.5521	1.5693	1.5815	1.5754	1.5826	1.5926	1.5615	1.5738	1.5848	1.5531	1.5735	1.5874
n <sub>F</sub>	0.0281	0.0253	0.0279	0.0262	0.0273	0.0289	0.0308	0.0287	0.0263	0.0294	0.0316	0.0242	0.0309	0.0312
N.A.	0.294	0.280	0.293	0.288	0.293	0.300	0.309	0.306	0.285	0.303	0.313	0.272	0.310	0.314
I.E. (hr)	52	48	63	48	72	54	47	62	56	55	46	48	53	62
径φ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

図 2 表

比較例	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	59.1	43.2	46.4	46.9	57.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		13.1	27.6	18.2	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					2.4
Cs <sub>2</sub> O	14.8	16.2	13.8	14.2	15.2
Na <sub>2</sub> O	8.2	7.4		6.7	9.1
K <sub>2</sub> O		2.3			
Li <sub>2</sub> O					
ZnO					
CaO		4.5			3.7
MgO	1.5				
SrO				4.7	
BaO		12.3	4.2		
PbO	14.0		11.2	5.3	12.3
TiO <sub>2</sub>	2.2		2.6		
ZrO <sub>2</sub>				3.8	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
WO <sub>3</sub>					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.8			
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15
n <sub>D</sub>	1.6218	1.5723	1.6034	1.5936	1.6123
Δn	0.0120	0.0133	0.0116	0.0133	0.0127
N. A.	0.197	0.204	0.192	0.207	0.202
I. E. (nm)	187	210	153	196	236
厚さ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

BEST AVAILABLE COPY

## 実施例2

モル%で、44.3 SiO<sub>2</sub>、14.3 Cs<sub>2</sub>O、12.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、8.3 Na<sub>2</sub>O、1.8 K<sub>2</sub>O、12.5 ZnO、8.3 PbO、0.05 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.15 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる組成のガラスが得られるように実施例1と同様にして原料を溶解、成型し、厚さ3.0mmの板状に加工後、硝酸カリウム溶液中に浸漬して面状付近(500℃)で176時間イオン交換を通し、しかる後、適当な寸法に切り出し、両端面を研磨してスラブレンズとした(第1図参照)。このスラブレンズは第2図(A)、(B)、(C)に示すように、厚さ方向の中心から外面部-Y<sub>0</sub>及びY<sub>0</sub>に向かって一方端のみ徐々に減少する屈折率分布を有しており、レンズ中心部(B)の屈折率は $n_0 = 1.5624$ 、当該部分と厚さ方向両端面部(C)との屈折率差は $\Delta n = 0.03029$ 、開口数(N. A.) = 0.306のスラブレンズであった。

## 4. 両面の研磨と説明

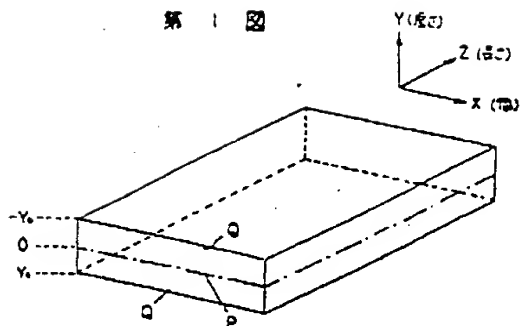
第1図は実施例2で得られた幅2X<sub>0</sub>、厚さ2Y<sub>0</sub>、

長さ2Z<sub>0</sub>のスラブレンズの断面図であり、第2図(A)、(B)及び(C)はそれぞれ第1図に示すスラブレンズのX方向、Y方向及びZ方向における屈折率分布を示す。

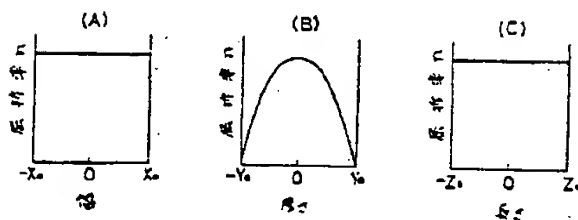
出 願 人    ホーヤ株式会社  
代 理 人    初 倉 正 幸

特開昭 62-12633 (5)

第 1 図



第 2 図



PTR. von MIR

10 MELIES 1W8339

# Ionenaustauschbares Glas (Cs/Zn) mit Produkte mit abgestuftem Brechwert

LOG-NUMMER: 2274  
REC-NUMMER: 5470  
Erfaßt am : 01.02.95  
Stand : 05.12.95  
1 Zusammensetzung

Seite 1/1

Pat.-Nr.:  
J A 8 7 1 2 6 3 3 A

Anmelder:  
Hoya Corp

Erfinder:

Prior-Nr.:  
85146849 JA 05.07.85

Erst-Land: JA 21.01.87

Klasse(n):  
Optisches Glas

Eigenschaften:  
Mit Brechungsgradient  
Ionenaustauschbar, chemisch vorspannbar

Anwendungen:  
Optisches Glas  
Für Ionenaustausch

Glasarten:  
Silikatglas (SiO<sub>2</sub>)  
Borosilikatglas (>5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)  
Alumosilikatglas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)  
Alumoborosilikatglas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)

Allg. Phys. Eigenschaften:	Minimum	Maximum
Brechungsindex	1.55	1.62
Schmelztemperatur	[°C] 1300.00	1300.00

unter ober Wt

## Zusammensetzung 1 (Oxide):

SiO <sub>2</sub>	[ 8.34]	[ 76.09]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 24.95]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 18.56]
TiO <sub>2</sub>	[ 0.00]	[ 20.66]
ZrO <sub>2</sub>	[ 0.00]	[ 14.59]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 42.40]
WO <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 18.34]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[ 0.00]	[ 26.92]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 51.50]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[ 0.00]	[ 29.97]
MgO	[ 0.00]	[ 18.50]
CaO	[ 0.00]	[ 25.74]
SrO	[ 0.00]	[ 39.06]
BaO	[ 0.00]	[ 48.68]
ZnO	[ 0.75]	[ 49.37]
PbO	[ 0.00]	[ 58.00]
Li <sub>2</sub> O	[ 0.00]	[ 8.10]
Na <sub>2</sub> O	[ 0.00]	[ 16.81]
K <sub>2</sub> O	[ 0.00]	[ 23.49]
Cs <sub>2</sub> O	[ 2.86]	[ 66.25]
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 1.79]
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ 0.00]	[ 2.62]

← 100%

BEST AVAILABLE COPY

Orig.in

Mol%; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0-51,5 (0-15Mol%);As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0-2,6 (0-0,5Mol%)

1422 →

Mitra

24 EM 99049

2 CT AT